



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 27 188 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 199 27 188.7
㉔ Anmeldetag: 15. 6. 1999
㉕ Offenlegungstag: 21. 12. 2000

㉑ Int. Cl.7:
C 08 G 18/50
C 08 G 18/34
C 08 G 18/12
C 08 L 75/02
A 43 B 13/02
A 41 D 31/00

DE 199 27 188 A 1

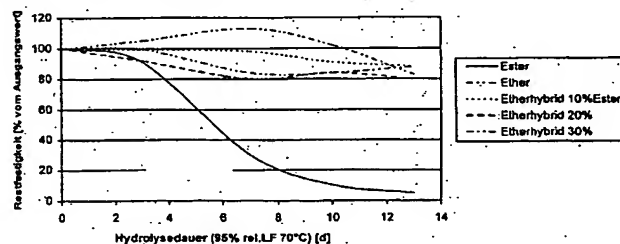
㉑ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉒ Erfinder:
Arntz, Hans-Detlef, Dipl.-Chem. Dr., 53797 Lohmar, DE;
Brecht, Klaus, Dipl.-Ing., 51399 Burscheid, DE;
John, Bernhard, 51375 Leverkusen, DE; Seifert, Peter, Dipl.-Chem. Dr., 53797 Lohmar, DE;
Schneider, Michael, Dipl.-Chem. Dr., 51061 Köln, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉓ Polyharnstoffpolyurethane mit verbesserten physikalischen Eigenschaften

㉔ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von öl- und benzinbeständigen zelligen bis massiven (Polyharnstoff)polyurethanen (PUR) mit verbesserten physikalischen Eigenschaften, wie sie z. B. bei persönlicher Schutzausrüstung und im Automobilbau benötigt werden.



DE 199 27 188 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von öl- und benzinbeständigen zelligen bis massiven (Polyharnstoff)polyurethanen (PUR) mit verbesserten physikalischen Eigenschaften, wie sie z. B. bei persönlicher Schutzausrüstung und im Automobilbau benötigt werden.

Die große Vielfalt von Polyurethankunststoffen, deren Aufbau und Herstellverfahren ist seit vielen Jahren Stand der Technik. In WO 98/23659 sind Polyetherpolyurethane beschrieben, die bedingt benzinbeständig sind. Jedoch quellen diese beim Kontakt mit Kohlenwasserstoffen deutlich und verändern dabei ihre mechanischen und physikalischen Eigenschaften. Zudem werden bei der Verarbeitung von Polyetherpolyurethanen zu Formteilen die Formen stark verschmutzt.

Die daher bislang in solchen Anwendungen meist eingesetzten Polyester-PUR weisen die folgenden Nachteile auf:

- hohe Viskosität der verarbeitungsfertigen Komponenten führt zu Nachteilen in der Abbildungsreue bei Formteilen;
- die zur Verarbeitung notwendige Temperatur von 40–60°C reduziert die Haltbarkeit der Systemkomponenten;
- ungenügende Hydrolyse- und Mikrobenbeständigkeit führt zu einer eingeschränkten Lebensdauer der Produkte;
- die Steuerung der Polyadditionsreaktion durch Katalysatoren ist eingeschränkt, da diese vielfach die Glykolyse des Esters fördern.

Es wurde nun gefunden, daß bereits ein Zusatz von nur 3 bis 30% Gew. spezieller Polyesterpolyole in bekannte Polyetherpolyurethane deren Quellbeständigkeit in Öl und Benzin deutlich verbessert.

Gegenstand der Erfindung sind öl- und benzinbeständige zellige bis massive (Polyharnstoff)polyurethane, erhältlich durch Umsetzung eines Reaktionsgemisches aus

- A1) einer Polyetherpolyolkomponente mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 8000 g/mol, bevorzugt 2000 bis 6000 g/mol,
- A2) einer Polyesterpolyolkomponente mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 6000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 4000 g/mol,
- B) einer Polyisocyanat-Komponente
- C) Kettenverlängerungsmitteln,

gegebenenfalls

- D) Treibmitteln und
- E) Aktivatoren und weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln,

wobei die Ausgangsmaterialien unter Einhaltung der Isocyanatkennzahl von 70 bis 130 zur Reaktion gebracht werden.

Die Polyetherpolyolkomponente A1) hat ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 8000 g/mol und weist eine Hydroxylfunktionalität von 2,0 auf oder stellt im wesentlichen ein Gemisch mit einer mittleren Hydroxylfunktionalität von 2,02 bis 2,95 dar, bestehend aus

- a) mindestens einem Polyetherdiol des Hydroxylzahlbereichs 10 bis 115, welches durch Propoxylierung eines difunktionellen Starters und anschließender Ethoxylierung des Propoxylierungsproduktes unter Einhaltung eines Gewichtsverhältnisses von Propylenoxid zu Ethylenoxid von 60 : 40 bis 85 : 15 hergestellt worden ist und
- b) mindestens einem, gegebenenfalls Füllstoffe auf Basis von Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten, Polyharnstoffen oder Polyhydrozocarbonamiden in einer Menge von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente b), enthaltendem Polyethertriol des Hydroxylzahlbereichs 12 bis 56, welches durch Propoxylierung eines trifunktionellen Starters und anschließender Ethoxylierung des Propoxylierungsproduktes unter Einhaltung eines Gewichtsverhältnisses von Propylenoxid zu Ethylenoxid von 60 : 40 bis 85 : 15 hergestellt worden ist.

Als Komponente A2) finden Polyesterpolyole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 6000 g/mol Einsatz, welche beispielsweise aus organischen Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und mehrwertigen Alkoholen, vorzugsweise Diolen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 Kohlenstoffatomen hergestellt werden können. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Anstelle der freien Dicarbonsäuren können auch die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie z. B. Dicarbonsäuremono- und/oder -diester von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Dicarbonsäureanhydride eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet werden Dicarbonsäuregemische aus Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure in Mengenverhältnissen von beispielsweise 20 bis 35 Gew.-Teilen Bernsteinsäure zu 35 bis 50 Gew.-Teilen Glutarsäure zu 20 bis 32 Gew.-Teilen Adipinsäure. Insbesondere bevorzugt ist der Einsatz von Adipinsäure.

Beispiele für zwei- und mehrwertige Alkohole, insbesondere Diole und Alkylenglykole sind: Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2- bzw. 1,3-Propandiol, Dipropylenglykol, Methyl-Propandiol-1,3, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,10-Decandiol, Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit. Vorzugsweise verwendet werden 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Diolen, insbesondere Mischungen aus Ethandiol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, Isobutylglykol, 1,3-Propandiol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Glycerin und/oder Trimethylolpropan. Eingesetzt

werden können ferner Polyesterpolyole aus Lactonen z. B. ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, z. B. o-Hydroxycapronsäure und Hydroxyessigsäure.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole können die organischen, z. B. aromatischen und vorzugsweise aliphatischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate und mehrwertigen Alkohole katalysatorfrei oder in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren, zweckmäßigerweise in einer Atmosphäre aus Inertgasen, wie z. B. Stickstoff, Kohlenmonoxid, Helium, Argon und auch in der Schmelze bei Temperaturen von 150 bis 300°C, vorzugsweise 180 bis 230°C, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, bis zu der gewünschten Säurezahl, die vorteilhafterweise kleiner als 10, vorzugsweise kleiner als 1 ist, polykondensiert werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Veresterungsgemisch bei den obengenannten Temperaturen bis zu einer Säurezahl von 80 bis 30, vorzugsweise 40 bis 30, unter Normaldruck und anschließend unter einem Druck von kleiner als 500 mbar, vorzugsweise 10 bis 150 mbar, polykondensiert. Als Veresterungskatalysatoren kommen beispielsweise Eisen-, Cadmium-, Kobalt-, Blei-, Zink-, Antimon-, Magnesium-, Titan- und Zinnkatalysatoren in Form von Metallen, Metalloxiden oder Metallsalzen in Betracht. Die Polykondensation kann jedoch auch in flüssiger Phase in Gegenwart von Verdünnungs- und/oder Schleppmitteln, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol oder Chlorbenzol, zur azeotropen Abdestillation des Kondensationswassers durchgeführt werden.

Zur Herstellung der Polyesterpolyole werden die organischen Polycarbonsäuren und/oder -derivate mit mehrwertigen Alkoholen vorteilhafterweise im Molverhältnis von 1 : 1 bis 1,8, vorzugsweise 1 : 1,05 bis 1,2 polykondensiert. Die erhaltenen Polyesterpolyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 3, insbesondere 2 bis 2,6 und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 400 bis 6000, vorzugsweise 800 bis 3500.

Als geeignete Polyesterpolyole sind ferner Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate zu nennen. Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die beispielsweise durch Umsetzung von Diolen, wie 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Diethylen glykol, Trioxyethylenglykol und/oder Tetraoxyethylenglykol mit Diarylcarbonaten, z. B. Diphenylcarbonat oder Phosgen hergestellt werden können.

Polyesterpolyole der folgenden Zusammensetzung (angegeben sind die Verbindungen, von denen sich die Bausteine der Wiederholungseinheiten des Polyols ableiten sind besonders gut für die Herstellung der erfindungsgemäßen (Polyharnstoff)polyurethane geeignet:

Adipinsäure	20–50 mol-%, bevorzugt 40–48 mol-%
Glutarsäure	0–20 mol-%, bevorzugt 0 mol-%
Bernsteinsäure	0–10 mol%, bevorzugt 0 mol-%
Neopentylglykol	10–30 mol%, bevorzugt 19–23 mol-%
Hexandiol	10–40 mol-%, bevorzugt 30–35 mol-%
Ethandiol	0–15 mol%, bevorzugt 0–5 mol-%
Butandiol	10–20 mol-%, bevorzugt 0–5 mol-%

Bevorzugt werden Polyesterpolyole der folgenden Zusammensetzungen eingesetzt:

1. 47,1 mol-% Adipinsäure, 19,4 mol-% Neopentylglykol, 30,6 mol-% Hexandiol, 2,9 mol-% Butandiol;
2. 47,1 mol-% Adipinsäure, 19,4 mol-% Neopentylglykol, 30,6 mol-% Hexandiol, 2,9 mol-% Ethandiol;
3. 47,1 mol-% Adipinsäure, 19,4 mol-% Neopentylglykol, 30,1 mol-% Hexandiol, 1,7 mol-% Butandiol, 1,7 mol-% Ethandiol.

Polyesterpolyole dieser Zusammensetzung sind mit den unter A1) beschriebenen Polyetherpolyolen in weiten Grenzen mischbar und zeigen keine Separationstendenz. Im Gegensatz hierzu separieren die handelsüblichen Ethandiol-butandiol-1,4-polyadipate (z. B. Bayflex® 2002H, Bayer AG) bereits ab einer Konzentration von 5 Gew.-% in den genannten Polyetherpolyolen.

Durch den Zusatz dieser Polyesterpolyole werden die physikalisch mechanischen Eigenschaften des PUR im positiven Sinne beeinflusst, ohne daß die negativen Eigenschaften von Polyesterpolyolen erkennbar werden. Der Einsatz dieser zu Polyetherpolyolen kompatiblen Ester ermöglicht eine gezielte Eigenschaftsoptimierung der erfindungsgemäßen (Polyharnstoff)polyurethane, da Polyolmischungen eingesetzt werden können, die zwischen 0 und 100% Ether und entsprechend zwischen 100 und 0% Ester, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-% Ether und 5 bis 30 Gew.-% Ester enthalten. Ein weiterer Vorteil ist, daß mit solchen Polyolmischungen transparente Materialien in jeder dieser Zusammensetzungen hergestellt werden können.

Als Komponente B) dienen die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate wie Diisocyanatodiphenylmethan, Toluoldiisocyanat sowie Mischungen aus diesen mit teilweise carbodiimidisierten Isocyanaten in vorverlängerter Form mit einem NCO-Gehalt von 5 bis 30 Gew.-%. Zur Vorverlängerung werden Polyether oder Polyester bzw. Mischungen des unter Komponente A1) und A2) beschriebenen Aufbaus genutzt, die eine Hydroxylfunktionalität von 2 bis 2,5 aufweisen.

Als Komponente C) werden Ethandiol, Diethylen glykol, Butandiol, Methylpropandiol, Propylenglykol, Triethanolamin, Glycerin, Diaminoethyltoluol oder Mischungen aus diesen Verbindungen, als Komponente D) gegebenenfalls Wasser und/oder ein physikalisches Treibmittel, z. B. R 134a (Hydrofluoralkangemisch) eingesetzt.

Als Katalysatoren und gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzmittel E) dienen die aus der Literatur bekannten Aktivatoren, wie z. B. tertiäre Amine, Zinn-, Titanverbindungen und je nach Anforderungsprofil oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, innere Trennmittel, Farbstoffe, Pigmente, Hydrolyseschutzmittel, fungistatisch und bakterio statisch wirkende Substanzen, Oxidations-, Lichtschutzmittel und Antistatika.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen (Polyharnstoff)polyurethane erfolgt nach den dem Fachmann im Prinzip bekannten Methoden. Dabei werden im allgemeinen die Komponenten A) sowie C) bis E) zu einer Polyolkomponente ver-

DE 199 27 188 A 1

einigt und einstufig mit der Isocyanatkomponente B) zur Reaktion gebracht, wobei man sich der üblichen Zweikomponenten-Mischaggregate bedient. Die Komponente A2) kann hierbei sowohl Bestandteil der Polyol- als auch der Isocyanatkomponente sein.

- Die resultierenden PUR-Qualitäten sind insbesondere zur Herstellung von Schuhsohlen geeignet, die der Sicherheits-
5 schuhnorm EN 344 genügen, können aufgrund ihrer hohen dynamischen Belastbarkeit aber auch für Räder, Rollen und Reifen eingesetzt werden.

Beispiele 1-6

Ausgangsmaterialien

Polyhydroxylverbindungen A

- A1: Mit Trimethylolpropan und Propylenglykol gestarteter Propylenoxid/Ethylenoxid-Random-Blockpolyether; OH-
15 Zahl 28; Funktionalität 2,1;

A2a: Ethandiol-butandiol-1,4-polyadipat; OH-Zahl 56; Funktionalität 2;

A2b: Polyesterpolyol enthalten 47,1 mol-% von Adipinsäure abgeleitete Einheiten, 19,4 mol-% von Neopentylglykol
abgeleitete Einheiten, 30,6 mol-% von Hexandiol abgeleitete Einheiten und 2,9 mol-% von Butandiol abgeleitete Ein-
20 ten;

Polyisocyanat B

B: Softsegmentprepolymer mit zahlenmittlerem Molekulargewicht 4000, Umsetzungsprodukt von MDI mit TPG und
einem PO/EO Random-Block-Polyetherdiol, NCO-Wert: 17 Gew.-%;

Kettenverlängerungsmittel C

Butandiol;

Katalysator E

Mischung aus Diazabicyclooctan (DABCO) und Dibutylzinndilaurat (DBTDL) im Verhältnis von ca. 96 : 4.

Versuchsdurchführung

- Gemäß den Angaben in Tabelle 1 wurden die Komponenten A1, A2 und C gemischt und auf einer üblichen Zweikom-
ponentenmisch- und -dosieranlage nach dem Niederdruckverfahren mit den Isocyanaten B1 bzw. B2 umgesetzt und in
eine Aluminiumform eingetragen, deren Oberfläche nicht zusätzlich behandelt oder mit externen Trennmitteln versehen
war. Nach einer Reaktionszeit von 2,5 bis 4 Minuten wurde das Formteil entnommen. Die Ermittlung der mechanischen
40 Eigenschaften wurde 48 Stunden nach der Fertigung der Prüfplatten ($200 \times 200 \times 10 \text{ mm}^3$) durchgeführt, aus denen die
üblichen in den Normen (DIN 53504 S1 Stab, DIN 53507 Weiterreißfestigkeit, Abrieb DIN 53516; Öl- und Benzinbe-
ständigkeit DIN EN 344) beschriebenen Prüfkörper hergestellt und vermessen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1
zusammengefaßt.

Tabelle 1

Beispiel	1*	2	3	4	5	6
A1 [Gew.-%]	91,3	81,27	81,27	71,27	61,27	47,18
A2a [Gew.-%]	-	10,0	-	-	-	-
A2b [Gew.-%]	-	-	10,0	20,0	30,0	40,0
C [Gew.-%]	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	12,0
E [Gew.-%]	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,52
D: Wasser [Gew.-%]	-	-	-	-	-	0,3
Phasenstabil	Ja	Nein	Ja	Ja	Ja	Ja
B [Gew.-%]	55	55	55	54	53	89
Rohdichte [kg/m ³]	950	950	950	950	950	600
Härte [Shore A]	60	60	60	60	60	55
Zugfestigkeit [MPas]	9,5	10,0	9,9	11,5	9,1	5,4
Bruchdehnung [%]	660	630	640	610	550	520
Weiterreißwiderstand [kN/m]	13,5	12,0	13,2	12,9	12,2	6,5
Abrieb [mg]	150	140	130	120	105	180
Volumenänderung in Isooctan [%]	11	10	9	6	3,5	11

* nicht erfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel

Während mit den üblichen Esterformulierungen die Formen wöchentlich gereinigt werden müssen, ist es bei Verarbeitung von Polyetherformulierungen üblich, die Formen täglich zu reinigen. Mit den neuen Hybridformulierungen können ohne erkennbaren Formenaufbau ca. 800 Entformungen durchgeführt werden, was etwa einem Reinigungszyclus von 4 Tagen entspricht.

In einem Erdvergrabetest unter definierten Bedingungen (30°C, 95% rel. Luftfeuchtigkeit in mit Schimmelpilzen angereicherter Humuserde während 8 Wochen) kann gezeigt werden, daß der Zusatz des Esters die Langzeitbeständigkeit gegenüber mikrobiellem Abbau nicht beeinträchtigt. Reine Esterpolyurethane weisen unter diesen Bedingungen bereits nach vier Wochen deutliche Risse in der Materialoberfläche auf. Ähnlich positive Ergebnisse werden auch in einem sterilen Hydrolysetest erhalten, bei dem die Prüfkörper bei 70°C, 95% rel. Luftfeuchtigkeit über einen Zeitraum von 7 bis 14 Tagen gealtert werden (Fig. 1).

Bei Versuchen mit verschiedenen Sohlenformen zeigte sich eine Abnahme der Blasenhäufigkeit im Rahmenbereich der Sohle, wenn die reine Polyetherformulierung durch die höherviskosen Ether/Ester-Formulierungen ersetzt wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung öl- und benzinbeständiger zelliger bis massiver (Polyharnstoff)polyurethane durch Umsetzung eines Reaktionsgemisches aus

A1) einer Polyetherpolyolkomponente mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 8000 g/mol,

A2) einer Polyesterpolyolkomponente mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 6000 g/mol,

B) einer Polyisocyanat-Komponente

C) Kettenverlängerungsmitteln,

gegebenenfalls

D) Treibmitteln und

E) Aktivatoren und weiteren Hilfs- und Zusatzmitteln,

wobei die Ausgangsmaterialien unter Einhaltung der Isocyanatkennzahl von 70 bis 130 zur Reaktion gebracht werden.

DE 199 27 188 A 1

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem Komponente A2) ein Polyesterpolyol enthält, das 20–47,3 mol% von Adipinsäure abgeleitete Einheiten, 0–20 mol-% von Glutarsäure abgeleitete Einheiten, 0–10 mol-% von Bernsteinsäure abgeleitete Einheiten, 10–30 mol% von Neopentylglykol abgeleitete Einheiten, 10–30 mol% von Hexandiol abgeleitete Einheiten, 0–15 mol-% von Ethandiol abgeleitete Einheiten und 10–20 mol% von Butandiol abgeleitete Einheiten aufweist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem die Komponente A2) als Bestandteil der Polyisocyanatkomponente B) eingesetzt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem die Komponenten A1), A2), C) und gegebenenfalls D) und E) zu einer Polyolkomponente vereinigt und diese mit der Polyisocyanatkomponente B) umgesetzt wird.

5. Öl- und benzinbeständige zellige bis massive (Polyharnstoff)polyurethane, erhältlich gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

6. Transparente (Polyharnstoff)polyurethane gemäß Anspruch 5.

7. Hydrolyse- und mikrobebeständige Werkstoffe enthaltend (Polyharnstoff)polyurethane gemäß Anspruch 5 oder 6.

8. Schuhsohle enthaltend (Polyharnstoff)polyurethane gemäß Anspruch 5 oder 6.

9. Verwendung der (Polyharnstoff)polyurethane gemäß Anspruch 5 oder 6 zur Herstellung von Sicherheitskleidung.

10. Verwendung der (Polyharnstoff)polyurethane gemäß Anspruch 5 oder 6 im Automobilbau.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

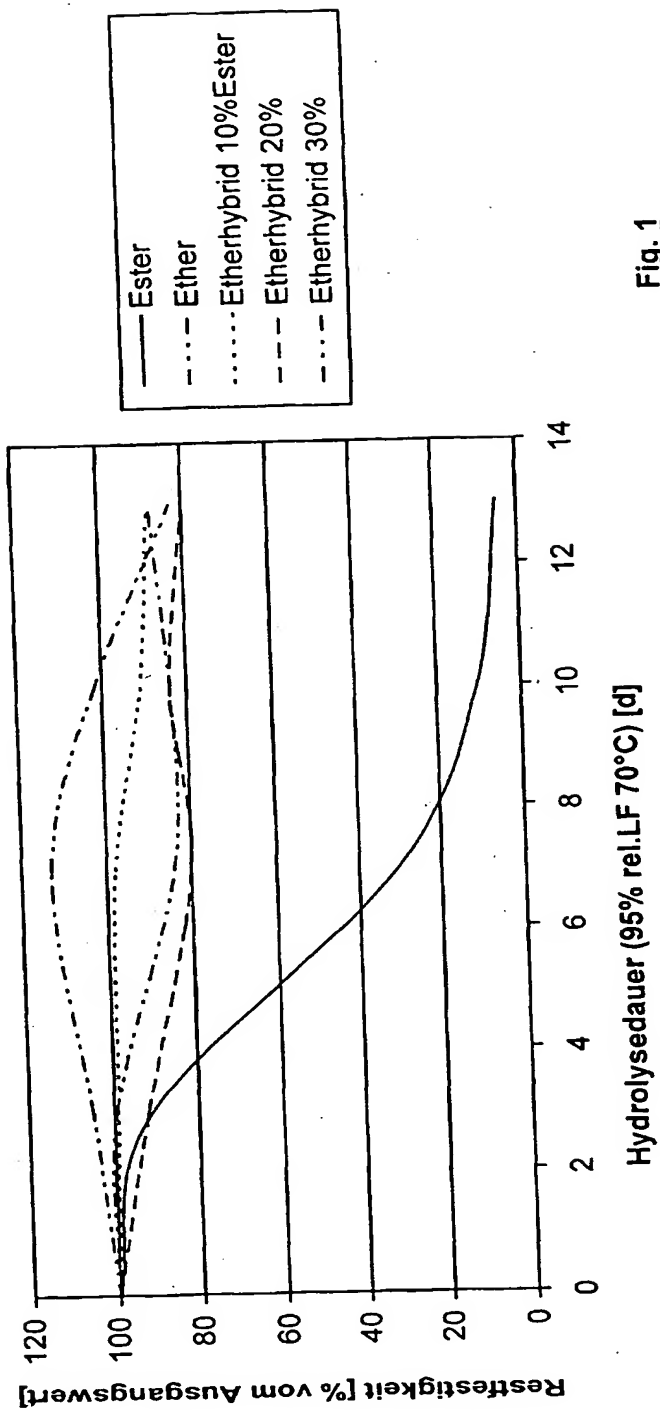


Fig. 1